

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Publication number: KR20020063501

Publication date: 2002-08-03

Inventor: DEGUCHI MASAKI; IWAMOTO KAZUYA; MORIKAWA TAKAHARU;
OURA TAKAFUMI; UEDA ATSUSHI; YOSHIZAWA HIROSHI

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international: H01M4/48; H01M4/50; H01M8/04; H01M8/10; H01M10/40; H01M4/48;
H01M4/50; H01M8/04; H01M8/10; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/40

- European: H01M6/16E1; H01M10/40E1

Application number: KR20020002469 20020116

Priority number(s): JP20010019556 20010129; JP20010386888 20011220

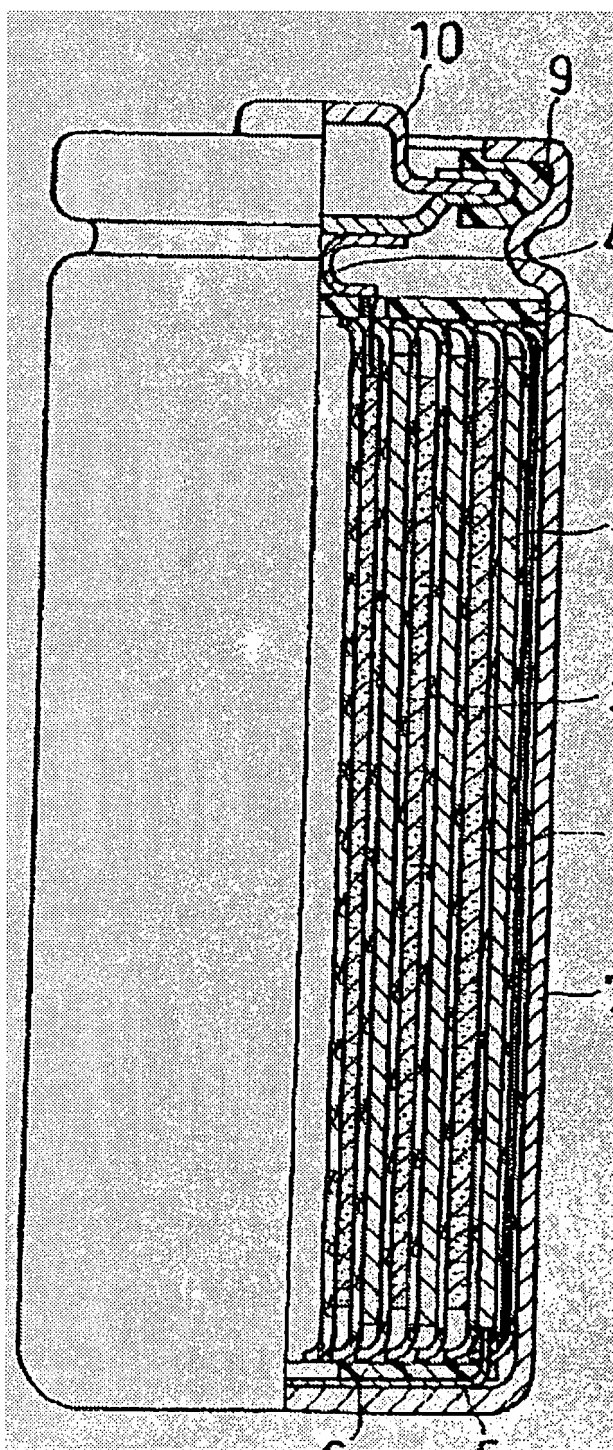
Also published as:

US7026073 (B2)
US2002192565 (A1)
CN1246925C (C)

Report a data error

Abstract of KR20020063501

PURPOSE: Provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery having excellent charge and discharge characteristics, particularly at a low temperature, showing satisfactory charge and discharge characteristics even after being exposed to a high temperature over a period of time. **CONSTITUTION:** The non-aqueous electrolyte secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode and a non-aqueous electrolyte. The non-aqueous electrolyte comprises a non-aqueous solvent and a solute dissolved in said non-aqueous solvent. And the non-aqueous solvent comprises (A) a cyclic carboxylic acid ester; (B) a cyclic carbonic acid ester having at least one carbon-carbon unsaturated bond; and (C) a cyclic carbonic acid ester having no carbon-carbon unsaturated bond. The cyclic carboxylic acid ester (A) is at least one selected from the group consisting of GBP gamma'-butyrolactone and a derivative of GBP gamma'-butyrolactone represented by the formula (1) (wherein R1 to R6 are, independently, a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, or an acetyl group having 1 to 6 carbon atoms).



특2002-0063501

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 10/40

(11) 공개번호 특2002-0063501
(43) 공개일자 2002년08월03일

(21) 출원번호	10-2002-0002469
(22) 출원일자	2002년01월16일
(30) 우선권주장	JP-P-2001-00019556 2001년01월29일 일본(JP) JP-P-2001-00386888 2001년12월20일 일본(JP)
(71) 출원인	마쯔시다덴기산교 가부시카가이사
(72) 발명자	일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지 우에다아쓰시 일본국오사카후오사카시히가시시미요시구이마가와3-8-6 이와모토가즈야 일본국오사카후사카이시에바라지초2초메19반20고 오우라다카후미 일본국오사카후히라카타시야마다이케히가시마치46-3-208 요시자와히로시 일본국오사카후히라카타시후지사카키타마치22-5-506 데구치마사키 일본국오사카후네아가와시미유키히가시마치3-14-325 모리카와다카하루 일본국오사카후오사카시요도가와구노카미나미1-4-40
(74) 대리인	홍기천, 최정연, 강일우

심사청구 : 있음

(54) 비수전해액이차전지

요약

비수전해액이차전지의 전해액에 있어서, 저온환경하에서 고전도도를 갖는 환상카르복실산 에스테르를 사용하며, 환상카르복실산 에스테르의 환원분해를 억제하기 위해서, 탄소-탄소불포화결합을 적어도 1개 갖는 환상탄산에스테르를 함유시키고, 또한 고온조건하에서의 탄소-탄소불포화결합을 적어도 1개 갖는 환상탄산에스테르의 과잉의 중합반응을 억제하기 위해서, 탄소-탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르를 함유시킨다.

대표도

도1

영세서

도면의 간단한 설명

도 1은, 본 발명의 실시예에서 사용한 원통형리튬이온이차전지의 우측 반단면 정면도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

근년, 퍼스널 컴퓨터 및 휴대전화 등의 전자기기의 소형 경량화, 무선화가 급속히 진행되고 있으며, 이들 구동용전원으로서는 고에너지밀도를 갖는 이차전지가 요구되고 있다. 그 중에서도 리튬을 활물질로 하는 비수전해액이차전지는, 고전압, 고에너지밀도를 갖는 전지로서 기대가 크다. 종래, 이 전지에는, 음극에 금속 리튬, 양극에 이황화물리튬덴, 이산화망간, 오산화바나듐 등이 사용되어, 3V급의 전지가 실현되고 있다.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 10/40

(11) 공개번호 특2002- 0063501
(43) 공개일자 2002년08월03일

(21) 출원번호 10- 2002- 0002469
(22) 출원일자 2002년01월16일

(30) 우선권주장 JP- P- 2001- 00019556 2001년01월29일 일본(JP)
JP- P- 2001- 00386888 2001년12월20일 일본(JP)

(71) 출원인 마쓰시다덴기산교 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지

(72) 발명자 우에다아쓰시
일본국오사카후오사카시히가시스미요시구이마가와3- 8- 6
이와모토가즈야
일본국오사카후사카이시에바라지초2초메19반20고
오우라다카후미
일본국오사카후히라카타시야마다이케히가시마치46- 3- 208
요시자와히로시
일본국오사카후히라카타시후지사카키타마치22- 5- 506
데구치마사키
일본국오사카후네야가와시미유키히가시마치3- 14- 325
모리카와다카하루
일본국오사카후오사카시요도가와구노나카미나미1- 4- 40

(74) 대리인 홍기천
최정연
강일우

심사청구 : 있음

(54) 비수전해액이차전지

요약

비수전해액이차전지의 전해액에 있어서, 저온환경하에서 고전도도를 갖는 환상카르복실산 에스테르를 사용하며, 환상 카르복실산 에스테르의 환원분해를 억제하기 위해서, 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 1개 갖는 환상탄산에스테르를 함유시키고, 또한 고온조건하에서의 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 1개 갖는 환상탄산에스테르의 과잉의 중합반응을 억제하기 위해서, 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르를 함유시킨다.

대표도
도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은, 본 발명의 실시예에서 사용한 원통형리튬이온이차전지의 우측 반단면 정면도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

근년, 퍼스널 컴퓨터 및 휴대전화 등의 전자기기의 소형 경량화, 무선화가 급속히 진행되고 있으며, 이들 구동용전원으로 고에너지밀도를 갖는 이차전지가 요구되고 있다. 그 중에서도 리튬을 활물질로 하는 비수전해액이차전지는, 고전압, 고에너지밀도를 갖는 전지로서 기대가 크다. 종래, 이 전지에는, 음극에 금속 리튬, 양극에 이황화몰리브덴, 이산화망간, 오산화바나듐 등이 사용되어, 3V급의 전지가 실현되고 있다.

그렇지만, 음극에 금속 리튬을 사용한 경우, 충전시에 나무가지모양(덴드라이트형상) 리튬의 석출이 일어나고, 충방전이 되풀이됨과 동시에 극판상에 퇴적한 나무가지모양 리튬이, 극판으로부터 유리하여 전해액 중을 부유하거나, 양극과 접촉하여 미소단락을 일으키기도 한다고 하는 문제가 있다. 그 결과, 전지의 충방전효율이 저하하여, 싸이클수명이 줄어든다. 또한, 나무가지모양 리튬은 표면적이 크고, 반응활성이 높기 때문에, 안전면에 문제를 갖고 있다.

이 문제를 해결하도록, 최근에는 금속 리튬 대신에 음극에 탄소재료를 써, 양극에 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬에 대하여 4V급의 전위를 나타내는 리튬함유천이금속산화물을 사용한 리튬이온이차전지의 연구가 정력적으로 진행되고 있고, 이미 상품화되어 있다. 이 전지에서는, 음극에 있어서 리튬이 탄소재료 중에 이온으로서 흡수저장된 상태로 존재한다. 그 때문에, 종래의 금속 리튬을 사용한 음극에서 볼 수 있던 나무가지모양 리튬은 석출하지 않고, 안전면에서 지극히 높은 신뢰성을 확보하는 것이 가능하다.

이상과 같이 비수전해액이차전지, 특히 리튬이온이차전지에서는, 양극, 음극의 특성이 중요하다. 그러나, 양호한 전지 특성을 얻기 위해서는, 리튬 이온의 이송을 돕는 비수전해액의 특성도 중요하다. 이 비수전해액을 구성하는 비수용매로서는, 통상, 용질의 용해성이 높은 고유전율용매와 저점성용매를 조합한 혼합용매가 사용되고 있다.

이 이유는 이하와 같다.

고유전율용매는 점도가 높고, 이온이송이 대단히 느리다. 따라서, 점도를 내려 이온의 이송능력을 높이기 위해서, 저점성용매를 고유전율용매와 병용하고 있다. 예컨대 고유전율용매인 에틸렌카보네이트 등의 환상탄산에스테르와 저점성용매인 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 등의 사슬형상의 탄산에스테르와의 혼합용매로 이루어지는 전해액은, 높은 도전율을 얻을 수 있는 점에서, 종래부터 범용되고 있다. 에틸렌카보네이트는, 응고점이 38°C 부근으로 높기 때문에, 이것을 단독으로 쓰면, 용질과의 혼합에 의한 응고점강하를 기대하더라도 0°C 정도까지만에 응고점이 내려가지 않는다. 그 때문에, 상기한 바와 같이 에틸렌카보네이트를 저점성이며 또한 저응고점의 용매와 혼합함으로써, 저온특성을 확보하고 있다. 그러나, 혼합용매에 있어서도, 에틸렌카보네이트의 저온특성에의 영향은 적지 않게 남고, 충분한 저온특성이 확보되어 있지 않은 것이 현상이다.

따라서, 환상카복실산에스테르인 락톤계용매를 사용한 전해액이 제안되어 있다(특개평11- 097062호공보). 락톤계용매는, 응고점이 -45°C 로 낮고, 또한 고유전율을 갖고 있는 점에서, 리튬이온이차전지에는 대단히 바람직한 용매이다.

그런데, 락톤계용매인 γ -부티롤락톤 등은, 음극상에서 환원분해되기 쉽고, 전지내에서 대량의 분해 가스가 발생한다는 문제가 있다. 따라서, γ -부티롤락톤의 음극상에서의 환원분해를 억제하기 위해서, γ -부티롤락톤을 포함하는 전해액에, 음극상에서 피막을 형성하는 첨가제로서 알려진 비닐렌카보네이트를 첨가한 전지가 검토되고 있다. 그러나, 그 전지를 고온조건하에서 일정시간 방치한 경우, 충방전특성이 현저히 저하하는 현상이 인정되고 있다. 이것은, 열에 의해 음극상에서의 비닐렌카보네이트의 분해가 촉진되어, 음극상에 과잉의 피막이 형성되기 때문이라고 여겨진다. 즉, 과잉의 피막이 방해물이 되어, 음극에의 리튬 이온의 삽입, 탈리가 매끄럽게 행하여지지 않게 되기 때문에, 고온조건하에서 일정시간 방치한 후의 전지의 충방전특성이 현저히 저하하는 것으로 여겨진다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은, 이러한 과제를 해결하고, 특히 저온시의 충방전특성이 우수하며, 또한 전지를 고온조건하에서 일정시간 방치한 후에도 양호한 충방전특성을 나타내는 비수전해액이차전지를 제공하는 것이다.

상기 과제를 해결하도록, 본원 발명자들이 예의 검토를 거듭한 결과, 락톤계용매로 대표되는 환상카르복실산 에스테르(A) 및 탄소-탄소불포화결합을 적어도 1개 갖는 환상탄산에스테르(B)로 이루어지는 전해액에, 또한 탄소-탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)를 함유시키는 것이며, 저온시의 충방전특성이 우수하고, 또한 전지를 고온조건하에서 일정시간 방치한 후에도 양호한 충방전특성을 나타내는 비수전해액을 얻을 수 있는 것을 발견하였다.

상기 비수전해액이 우수한 전지특성을 나타내는 이유를 이하에 나타낸다.

탄소-탄소불포화결합을 적어도 1개 갖는 환상탄산에스테르(B)는, 불포화결합부가 대단히 중합하기 쉽기 때문에, 음극상에서 연쇄적으로 중합반응을 일으켜, 신속히 음극상에 치밀하고 강고한 피막을 형성한다. 이 음극상에 형성된 피막이 리튬 이온주위의 용매분자의 음극에의 접촉을 저지하는 물리적 배리어가 되는 결과, 음극에서의 환상카르복실산 에스테르의 환원분해가 억제된다.

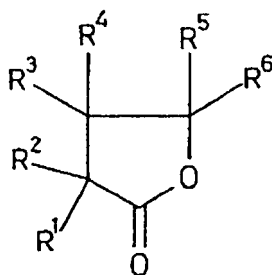
그런데, 환상카르복실산 에스테르(A)에 탄소-탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B)를 함유시킨 전해액을 사용하여 제작한 전지를 고온조건하에 일정시간 방치한 경우, 상술한 바와 같이 열에 의해 음극상에서의 환상탄산에스테르(B)의 분해가 촉진되어 음극상에 과잉의 피막이 형성된다. 그 결과, 음극에의 리튬 이온의 삽입, 탈리가 매끄럽게 행하여지지 않게 되어, 전지의 충방전특성이 현저히 저하한다는 문제가 일어난다.

따라서, 또한 불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)를 전해액에 함유시킴으로써, 고온조건하에서의 환상탄산에스테르(B)의 과잉의 중합반응을 억제할 수가 있다. 에틸렌카보네이트나 프로필렌카보네이트 등의 탄소-탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)도, 비닐렌카보네이트 등의 탄소-탄소불포화결합을 갖는 환상탄산에스테르(B)와 같이 음극상에서 환원분해되어 분해생성물에 의한 피막을 형성한다. 단지, 에틸렌카보네이트나 프로필렌카보네이트는, 탄소-탄소불포화결합을 갖지 않기 때문에, 불포화결합의 중합반응으로 피막을 형성하는 비닐렌카보네이트 등에 비해서 피막의 형성이 매우 느리다.

비닐렌카보네이트의 연쇄적인 중합반응의 도중에, 에틸렌카보네이트나 프로필렌카보네이트가 중합중간체에 결합한 경우, 그 부위의 반응이 대단히 느려지고, 고온조건하에서의 비닐렌카보네이트의 과잉의 중합반응이 억제된다. 그 결과, 고온조건하에서 일정시간 방치한 후에도 양호한 충방전특성을 갖는 전지가 실현된다.

본 발명은, 양극, 음극 및 비수전해액으로 이루어지는 비수전해액이차전지로서, 상기 비수전해액이, (A) 환상카르복실산 에스테르, (B) 탄소-탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르 및 (C) 탄소-탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르로 이루어지는 비수용매 및 상기 비수용매에 용해시킨 용질로 이루어지는 비수전해액이차전지에 관한 것이다.

환상카르복실산 에스테르(A)는, γ - 부티롤락톤 및 식 (1) :



($R^1 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로, 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~ 6의 알킬기 또는 탄소수 1~ 6의 아세틸기)로 나타내는 γ - 부티롤락톤의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 것이 바람직하다.

γ - 부티롤락톤의 유도체는, γ - 발레로락톤인 것이 바람직하다.

탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B)는, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트 및 디비닐에틸렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 것이 바람직하다.

탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)는, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트 및 부틸렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 것이 바람직하다.

상기 비수전해액이차전지에 있어서는, 환상카르복실산 에스테르(A)가, γ - 부티롤락톤 및 γ - 발레로락톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종이고, 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B)가, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트 및 디비닐에틸렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종이며, 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)가, 프로필렌카보네이트 및 에틸렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 것이 특히 바람직하다.

또한, 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B)에는, 비닐렌카보네이트와 비닐에틸렌카보네이트를 병용하는 것이 특히 바람직하다.

상기 비수용매는, 또한 사슬형상의 탄산에스테르(D)를 함유할 수가 있다.

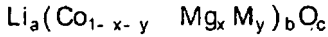
사슬형상의 탄산에스테르(D)는, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 것이 바람직하다.

상기 비수용매는, 또한 글래임(E)을 함유할 수 있다.

글래임(E)은, 디글래임, 트리글래임 및 테트라글래임으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 것이 바람직하다.

본 발명은, 또한, 상기 양극이 리튬함유천이금속산화물로 이루어지며, 상기 음극이 흑연으로 이루어지는 비수전해액이 차전지에 관한 것이다.

상기 리튬함유천이금속산화물은, 화학식:



(M은, Mn, Ni, Y, Yb, Ca, Al, Ti, Cu, Zn, Sr 및 Ba로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, $0 \leq a \leq 1.05$, $0.005 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.25$, $0.85 \leq b \leq 1.1$, $1.8 \leq c \leq 2.1$)으로 나타내는 것이 바람직하다.

상기 용질에는, LiPF_6 과 LiBF_4 를 병용하는 것이 바람직하다.

상기 비수용매는, 또한 페닐기 및 상기 페닐기에 인접하는 제3급 또는 제4급 탄소를 포함하는 기로 이루어지는 벤젠유도체를 함유할 수가 있다.

상기 벤젠유도체는, 시클로헥실벤젠, 비페닐 및 락톤기를 갖는 벤젠유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 것이 바람직하다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은, 비수전해액이차전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은, 특히 저온환경하에 있어서의 충방전특성의 개량을 목적으로 한 비수전해액의 용매의 개량에 관한 것이다.

본 발명의 비수전해액이차전지는, 그 내부에, 고유전율을 갖고, 저온환경하에서의 이온이송능력이 우수한 환상카르복실산 에스테르(A), 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B) 및 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)로 이루어지는 비수용매 및 용질로 이루어지는 비수전해액을 함유한다.

환상카르복실산 에스테르(A)로서는, γ -부티롤락톤(GBL), γ -발레로락톤(GVL), α -아세틸- γ -부티롤락톤, α -메틸- γ -부티롤락톤, β -메틸- γ -부티롤락톤, α -안젤리카락톤, α -메틸렌- γ -부티롤락톤, γ -헥사노락톤, γ -노나노락톤, γ -옥타노락톤, γ -메틸- γ -데카노락톤 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

탄소- 탄소불포화결합을 적어도 1개 갖는 환상탄산에스테르(B)로서는, 비닐렌카보네이트(VC), 3-메틸비닐렌카보네이트, 3,4-디메틸비닐렌카보네이트, 3-에틸비닐렌카보네이트, 3,4-디에틸비닐렌카보네이트, 3-프로필비닐렌카보네이트, 3,4-디프로필비닐렌카보네이트, 3-페닐비닐렌카보네이트, 3,4-디페닐비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트(VEC), 디비닐에틸렌카보네이트(DVEC) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 쓰더라도 좋고, 2종 이상을 조합하여 쓰더라도 좋다. 이들 화합물은, 그 수소원자의 일부가 불소원자로 치환되어 있더라도 좋다. 특히, 비닐렌카보네이트와 비닐에틸렌카보네이트를 병용하면, 비닐에틸렌카보네이트가 고온에 있어서의 비닐렌카보네이트의 반응활성을 억제하기 때문에, 전지의 고온보존특성이 향상한다는 점에서 바람직하다.

탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)로서는, 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 부틸렌카보네이트(BC) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 쓰더라도 좋고, 2종 이상을 조합하여 쓰더라도 좋다. 이들 화합물은, 그 수소원자의 일부가 불소원자로 치환되어 있더라도 좋다.

상기 비수용매에 있어서의 환상카르복실산 에스테르(A)의 함유량은, 10~97부피%인 것이 바람직하다.

상기 비수용매에 있어서의 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B)의 함유량은, 0.5~ 20부피 %인 것이 바람직하다.

상기 비수용매에 있어서의 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)의 함유량은, 40부피% 이하인 것이 바람직하고, 0.1~ 30부피%가 보다 바람직하고, 0.1~ 20부피%가 가장 바람직하다.

상기 비수용매는, 또한, 사슬형상의 탄산에스테르(D)를 함유할 수 있다. 비수용매가 사슬형상의 탄산에스테르(D)를 함유하는 경우, 비수용매의 점도가 저하하고, 저온시의 전지의 충방전특성을 또한 향상시킬 수 있다. 사슬형상의 탄산에스테르(D)로서는, 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 쓰더라도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다. 상기 비수용매에 있어서의 사슬형상의 탄산에스테르의 함유량은, 50부피% 이하인 것이 바람직하고, 0.1~ 30부피%가 보다 바람직하고, 0.1~ 20부피%가 가장 바람직하다.

상기 비수용매는, 또한 글래임(E)을 함유할 수가 있다. 글래임(E)으로서, 디글래임, 트리글래임, 테트라글래임 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 쓰더라도 좋고, 2종 이상을 조합하여 쓰더라도 좋다. 상기 비수용매에 있어서의 글래임(E)의 함유량은, 20부피% 이하인 것이 바람직하다.

또한, 과충전시에 분해하여 전극상에 피막을 형성하고, 전지를 불활성화하는 종래부터 잘 알려져 있는 벤젠유도체(F)를 본 발명에 이러한 비수용매에 첨가하는 것도 효과적이다. 벤젠유도체(F)에는, 페닐기 및 상기 페닐기에 인접하는 제3급 또는 제4급탄소를 포함하는 기로 이루어지는 벤젠유도체를 쓰는 것이 바람직하다.

상기 제3급 또는 제4급탄소를 포함하는 기로서는, 페닐기, 환상에테르기, 환상에스테르기, 시클로알킬기 등이 바람직하다.

벤젠유도체(F)의 구체예로서는, 시클로헥실벤젠, 비페닐, 락톤기를 갖는 벤젠유도체 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 쓰더라도 좋고, 2종 이상을 조합하여 쓰더라도 좋다. 상기 비수용매에 있어서의 벤젠유도체(F)의 함유량은, 10부피% 이하인 것이 바람직하다.

상기 비수용매에 용해시키는 용질은, 본 발명에서는 특히 한정되지 않고, 비수전해액이차전지에서 통상 사용되고 있는 어느 용질이라도 사용가능하다. 구체적으로는, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiB}[\text{C}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_2-3,5]_4$, $\text{LiPF}_a(\text{C}_6\text{F}_{2b+1})_{6-a}$ (a는 1에서 5의 정수, b는 1 이상의 정수이다), $\text{LiPF}_c(\text{C}_6\text{F}_{2d+1}\text{SO}_2)_{6-c}$ (c는 1에서 5의 정수, d는 1 이상의 정수이다), $\text{LiBF}_e(\text{C}_6\text{F}_{2f+1})_{4-e}$ (e는 1에서 3의 정수, f는 1 이상의 정수이다), $\text{LiBF}_g(\text{C}_h\text{F}_{2h+1}\text{SO}_2)_{4-g}$ (e는 1에서 3의 정수, h는 1 이상의 정수이다) 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 쓰더라도 좋고, 2종 이상을 조합하여 쓰더라도 좋다.

그 중에서도, LiPF_6 와 LiBF_4 를 병용하는 것이 특히 바람직하다. LiPF_6 은, 전기특성이 뛰어난 한편, 불산을 생성하기 때문에 화학적으로 불안정하다. 특히, 본 발명에 이러한 전해액의 성분인 환상카르복실산 에스테르(A)는, 불산에 의해 분해하기 쉽기 때문에, 예컨대 전지의 싸이클특성이 저해될 우려가 있다. 한편, LiBF_4 만을 사용한 경우에는, LiBF_4 의 해리도가 낮고, 혹은 음극에 흑연을 쓰는 경우에 표면에 형성되는 보호피막이 약해지는 등의 이유에 의해, 역시 전지의 싸이클특성이 저해된다. 그에 대하여, LiBF_4 를 LiPF_6 와 병용하면, 전지의 싸이클특성이 향상한다. 이 LiBF_4 의 첨가효과는 소량이라도 얻을 수 있지만, LiPF_6 의 양이 전용질량의 2몰% 이상인 것이 바람직하다. 한편, LiBF_4 의 양은, 전용질량의 10몰% 이상인 것이 바람직하다.

상기 비수전해액에 있어서의 용질농도는, 0.8 몰/리터~ 2.5 몰/리터가 바람직하다.

상기 비수전해액을 사용한 전지의 양극, 음극으로서, 통상의 종류의 비수전해액이차전지에서 쓰이는 것을 사용할 수 있다.

양극재료는, 전지용량을 향상시켜, 에너지밀도를 높이는 점에서, 리튬과 일종 이상의 천이금속을 함유하는 복합산화물(리튬함유천이금속산화물)을 주체로 하는 것이 바람직하다. 예컨대 Li_xMO_2 (식중, M은 1종 이상의 천이금속을 나타내고, x는 전지의 충방전상태에 의해 다르고, 통상 $0.15 \leq x \leq 1.10$ 이다)로 나타내는 리튬함유천이금속산화물을 주체로 하는 활물질이 적합하다. 이 Li_xMO_2 에 있어서, 천이금속 M은 Co, Ni 및 Mn의 적어도 일종인 것이 바람직하다. 그 외, 리튬함유천이금속산화물로서는, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 을 쓰더라도 좋다.

특히, 양극재료에 화학식:

$\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{M}_y)_b\text{O}_c$ (M은, Mn, Ni, Y, Yb, Ca, Al, Ti, Cu, Zn, Sr 및 Ba로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, $0 \leq a \leq 1.05$, $0.005 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.25$, $0.85 \leq b \leq 1.1$, $1.8 \leq c \leq 2.1$)으로 나타내는 리튬함유복합산화물을 쓰는 것이 바람직하고, 활물질의 전자전도성을 향상시킬 수 있다. 그러나 이 경우, 활물질의 반응성도 높아지기 때문에, 종래의 환상탄산에스테르와 사슬형상의 탄산에스테르를 비수용매의 주성분으로 하는 전해액과 조합하여 사용하면, 비수용매와 활물질이 반응하기 쉽다는 결점을 갖는다. 그것에 대하여, 본 발명에 이러한 전해액을 사용하면, 전지의 사이클특성이 향상한다. 이 이유에 관해서 상세한 것은 불분명하지만, 본 발명에 의하면 양극표면에도 안정인 피막이 형성되고, 전해액의 분해가 억제되기 때문이 아닌가 생각된다.

상기 리튬함유천이금속산화물 $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{M}_y)_b\text{O}_c$ 은, 예컨대, 리튬염과, 마그네슘염과, M으로 나타내는 금속의 염과, 코발트염을 산화분위기하에서 고온으로 소성함으로써 얻을 수 있다. 양극활물질을 합성하기 위한 원료로서는, 이하의 것을 쓸 수 있다.

리튬염으로서, 탄산 리튬, 수산화 리튬, 초산 리튬, 황산 리튬, 산화 리튬 등을 쓸 수 있다.

마그네슘염으로서, 산화 마그네슘, 염기성탄산 마그네슘, 염화 마그네슘, 불화 마그네슘, 질산 마그네슘, 황산 마그네슘, 초산 마그네슘, 수산 마그네슘, 황화 마그네슘, 수산화 마그네슘을 사용할 수 있다.

마찬가지로 M으로 나타내는 금속의 염도 기존의 것이 적절히 사용된다.

코발트염으로서, 산화 코발트, 수산화 코발트 등을 쓸 수 있다. 또한, 공침법에 의해, 마그네슘이나 금속 M을 함유하는 수산화 코발트를 제작한 후, 그 수산화 코발트와 리튬염을 혼합하여, 소성함으로써도 상기 리튬함유천이금속산화물을 얻을 수 있다.

음극재료로서는, 금속 리튬, 리튬을 도우프·탈도우프하는 것이 가능한 재료 등을 쓸 수 있다. 리튬을 도우프·탈도우프하는 것이 가능한 재료로서는, 열분해탄소류, 콕스류(피치 콕스, 니들 콕스, 석유 콕스 등), 그래파이트류, 유리상탄소류, 유기고분자화합물소성체(페닐수지, 푸란수지 등을 적당한 온도로 소성하여 탄소화한 것), 탄소섬유, 활성탄소 등의 탄소재료나 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아센 등의 폴리머, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, TiS_2 등의 리튬함유천이금속산화물 혹은 천이금속황화물을 들 수 있다. 이들 중에서는, 특히 탄소재료가 적합하며, 예컨대, (002)면의 면간격이 0.340 nm 이하인 것 같은 그래파이트를 쓰는 경우, 전지의 에너지밀도가 향상한다.

양극재료는, 예컨대 결합제 및 도전제와 혼련되고, 극판으로 가공된다. 또한, 음극재료는, 예컨대 결합제와 혼련되어, 극판으로 가공된다. 상기 결합제 및 도전제에는, 종래 공지된 것은 어느 것이나 사용가능하다.

본 발명의 전지의 형상 등에는, 원통형, 빨형, 코인형, 버튼형, 대형 등이 있고, 양극, 음극의 양태를 그에 따라서 변경하면 된다.

이하, 본 발명을 실시예에 따라서 도면을 참조하면서 설명한다.

실시예1

도 1에 본 실시예에서 사용한 원통형비수전해액이차전지(지름 18 mm, 전체높이 65 mm)의 우측 반단면 정면도를 나타낸다. 이 전지는 아래와 같이 제작하였다.

세퍼레이터(1)를 통해, 띠형상양극판(2)과 음극판(3)을 복수회 소용돌이형상으로 감아, 극판군을 구성하였다. 양극판(2)과 음극판(3)에는 각각 알루미늄제 양극 리드판(4) 및 니켈제음극 리드판(5)을 용접하였다. 극판군 밑으로 폴리에틸렌수지제바닥부절연판(6)을 장착하여, 내면을 니켈도금한 철제전지 케이스(7) 내에 수용하여, 음극 리드판(5)의 다른 끝단을 전지 케이스(7)의 내정면(內定面)에 스폿용접하였다. 극판군의 상면에 폴리에틸렌수지제상부절연판(8)을 얹어 놓고 나서 전지 케이스(7)의 개구부의 소정위치에 홈을 넣고, 소정량의 비수전해액을 전지 케이스(7) 내에 주입하여, 극판군에 함침시키었다. 폴리프로필렌수지제 가스켓(9)을 돌레가장자리부에 장착시킨 스테인리스강제의 밀봉판(10)의 하면에 양극 리드판(4)의 다른 끝단을 스폿용접한 후, 전지 케이스(7)의 개구부에 가스켓(9)을 통해 봉구판(10)에 장착하고, 전지 케이스(7)의 상부 가장자리를 코킹하고 밀봉하여, 전지를 완성하였다.

양극판(2)은 아래와 같이 제작하였다.

Li_2CO_3 와 Co_3O_4 를 혼합하고, 900°C 에서 10시간 소성하여 LiCoO_2 를 합성하였다. 100중량부의 LiCoO_2 에, 도전제로서 아세틸렌블랙 3중량부, 결합제로서 폴리4불화에틸렌 7중량부를 혼합하고, 1중량% 카르복시메틸셀룰로오스수용액 100중량부를 가하고, 교반 혼합하여 페이스트형상양극합제를 얻었다. 그리고, 두께 $30\ \mu\text{m}$ 의 알루미늄박제집전체의 양면에 상기 페이스트형상양극합제를 도포하여, 건조 후, 압연 롤러를 사용하여 압연을 하고, 소정치수로 재단하여 양극판(2)으로 하였다.

음극판(3)은 아래와 같이 제작하였다.

평균입자지름이 약 $20\ \mu\text{m}$ 이 되도록 분쇄 분급한 비늘조각형상 흑연 100중량부와, 결합제의 스티렌/부타디엔고무 3중량부를 혼합한 후, 1중량%의 카르복시메틸셀룰로오스수용액 100중량부를 가하여, 교반 혼합하여 페이스트형상음극합제를 얻었다. 그리고, 두께 $20\ \mu\text{m}$ 의 동박제집전체의 양면에 상기 페이스트형상음극합제를 도포하여, 건조후, 압연 롤러를 사용하여 압연을 하고, 소정치수로 재단하여 음극판(3)으로 하였다.

상술한 바와 같이 제작한 띠형상의 양극판(2), 음극판(3) 및 두께 $25\ \mu\text{m}$ 의 미다공성 폴리에틸렌수지제 세퍼레이터(1)를 사용하여 상기 극판군을 구성하였다.

표1에 나타낸 조성의 각종 비수전해액을 사용하여, 본 발명의 실시예1의 전지1A~ 22A를 제작하였다. 표1에 있어서, 전지5A~ 8A의 에틸메틸카보네이트/ γ -부티롤락톤(EMC/GBL)비는, 부피비로 1:1로 하고, 실시예의 전지9A~ 12A의 디메틸카보네이트/ γ -부티롤락톤(DMC/GBL)비는, 부피혼합비로 1:1로 하였다. 또한, 전지1A~ 22A의 비수용매에 있어서의 비닐렌카보네이트(VC)의 함유량은 2부피%, 프로필렌카보네이트(PC) 또는 에틸렌카보네이트(EC)의 함유량은 각각 1부피%로 하였다. 각 비수전해액에 있어서의 용질농도는 1.25 몰/l로 하였다.

[표 1]

전지	환상카르복실산에 스테르(A)	환상탄산에스테르 (B)	환상탄산에스테르 (C)	사슬형상의 탄산에 스테르(D)	용질	용질농도(물/l)
1A	GBL 97부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiPF ₆	1.25
2A	GEL 97부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
3A	GEL 97부피%	VC 2부피%	EC 1부피%	·	LiPF ₆	1.25
4A	GBL 97부피%	VC 2부피%	EC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
5A	GBL 48.5부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	EMC 48.5부피%	LiPF ₆	1.25
6A	GBL 48.5부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	EMC 48.5부피%	LiBF ₄	1.25
7A	GBL 48.5부피%	VC 2부피%	EC 1부피%	EMC 48.5부피%	LiPF ₆	1.25
8A	GBL 48.5부피%	VC 2부피%	EC 1부피%	EMC 48.5부피%	LiBF ₄	1.25
9A	GBL 48.5부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	DMC 48.5부피%	LiPF ₆	1.25
10A	GBL 48.5부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	DMC 48.5부피%	LiBF ₄	1.25
11A	GBL 48.5부피%	VC 2부피%	EC 1부피%	DMC 48.5부피%	LiPF ₆	1.25
12A	GBL 48.5부피%	VC 2부피%	EC 1부피%	DMC 48.5부피%	LiBF ₄	1.25
13A	γ- 발레로락톤 97부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
14A	α- 아세틸- γ- 부 티롤락톤 97부피 %	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
15A	α- 메틸- γ- 부 티롤락톤 97부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
16A	β- 메틸- γ- 부 티롤락톤 97부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
17A	α- 안게리카락톤 97부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
18A	α- 메틸렌- γ- 부 티롤락톤 97부피 %	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
19A	γ- 헥사노락톤 97부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
20A	γ- 노나노락톤 97부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
21A	γ- 옥타노락톤 97부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
22A	γ- 메틸- γ- 디 카노락톤 97부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25

비교예1

표2에 나타난 조성의 각종 비수전해액을 사용한 것 이외, 실시예1과 같이 비교의 전지1B~ 12B를 제작하였다. 표2에 있어서, 전지3B, 4B의 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/EMC) 비는, 부피혼합비로 1:3로 하였다. 또한, 전지 7B, 8B의 비수용매에 있어서의 비닐렌카보네이트(VC)의 함유량은 2부피%, 전지9B~ 12B의 비수용매에 있어서의 프로필렌카보네이트(PC) 또는 에틸렌카보네이트(EC)의 함유량은 각각 1부피%로 하였다. 각 비수전해액에 있어서의 용질농도는 1.25 몰/l로 하였다.

표2

[표 2]

전지	환상카르복실산에스테르(A)	환상탄산에스테르(B)	환상탄산에스테르(C)	사슬형상의 탄산에스테르(D)	용질	용질농도(몰/l)
1B	·	·	EC 100부피%	·	LiPF ₆	1.25
2B	·	·	EC 100부피%	·	LiBF ₄	1.25
3B	·	·	EC 25부피%	EMC 75부피%	LiPF ₆	1.25
4B	·	·	EC 25부피%	EMC 75부피%	LiBF ₄	1.25
5B	GBL 100부피%	·	·	·	LiPF ₆	1.25
6B	GBL 100부피%	·	·	·	LiBF ₄	1.25
7B	GBL 98부피%	VC 2부피%	·	·	LiPF ₆	1.25
8B	GBL 98부피%	VC 2부피%	·	·	LiBF ₄	1.25
9B	GBL 99부피%	·	EC 1부피%	·	LiPF ₆	1.25
10B	GBL 99부피%	·	EC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
11B	GBL 99부피%	·	PC 1부피%	·	LiPF ₆	1.25
12B	GBL 99부피%	·	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25

[전지의 평가1]

(i) 가스량

실시예1의 전지1A~ 22A 및 비교예1의 전지1B~ 12B를 환경온도 20℃에서, 충방전전류 300 mA, 충전종지전위 4.1 V, 방전종지전위 3.0 V의 정전류충방전을 하고, 3 싸이클후의 전지내의 가스발생량을 측정하였다. 결과를 표3에 나타낸다.

(ii) 저온환경하에서의 용량유지율

전지의 저온환경하에 있어서의 방전특성을 비교하였다. 이 시험에서, 충전은, 환경온도 20℃에서, 상한전압을 4.2 V로 설정하여, 최대전류 1050 mA에서 2시간 30분간 정전류· 정전압충전을 하였다. 방전은, 이 충전상태의 전지를 환경온도 20℃와 - 20℃에서, 방전전류 1500 mA, 방전종지전위 3.0 V의 정전류방전을 하였다. 20℃에서의 방전용량에 대한 - 20℃에서의 방전용량의 비율을 백분률(%)로 구하고, 저온환경하에서의 용량유지율로 하였다. 결과를 표3에 나타낸다.

(iii) 고온보존후의 용량유지율

85℃의 환경하에서 충전상태의 전지를 72시간 방치한 후의 방전특성을 비교하였다. 이 시험에 있어서, 충전은, 환경온도 20℃에서, 상한전압을 4.2 V로 설정하고, 최대전류 1050 mA에서 2시간 30분간 정전류· 정전압충전을 하였다. 방전은, 이 충전상태의 전지를 환경온도 20℃에서, 방전전류 1500 mA, 방전종지전위 3.0 V의 정전류방전을 하였다. 전지를 85℃로 방치하기 전과 후의 20℃에서의 방전용량을 측정하여, 방치하기 전에 대한 방치후의 방전용량의 비율을 백분률(%)로 구하여, 고온보존후의 용량유지율로 하였다. 결과를 표3에 나타낸다.

표3

[표 3]

전지	가스량(ml)	저온환경하의 용량유지율(%)	고온보존후의 용량유지율(%)
1A	1.2	75	87
2A	1.3	73	84
3A	1.1	71	85
4A	1.3	70	85
5A	1.5	78	89
6A	1.6	76	87
7A	1.6	78	86
8A	1.7	76	86
9A	1.9	80	89
10A	1.8	79	88
11A	1.9	78	89
12A	1.7	72	88
13A	1.6	73	83
14A	1.4	70	82
15A	1.7	73	84
16A	1.4	71	80
17A	1.3	74	81
18A	1.8	72	82
19A	1.5	75	82
20A	1.3	71	83
21A	1.7	73	81
22A	1.4	72	80
1B	1.6	전해액동결	65
2B	1.7	전해액동결	60
3B	3.8	35	79
4B	3.9	32	67
5B	21.0	25	5
6B	28.0	22	5
7B	1.8	72	34
8B	1.9	70	35
9B	16.0	31	7
10B	18.0	30	7
11B	19.0	19	4
12B	17.0	16	5

표3에 도시한 바와 같이, 비교의 전지5B, 6B에서는, GBL이 음극에서 분해된 결과, 대량의 분해 가스가 관측되었다. 비교의 전지9B~ 12B 에서도 대량의 분해 가스가 관측되어 있고, 이 점에서, PC나 EC에 의한 음극상으로의 피막형성의 속도는 대단히 느리기 때문에, 음극에서의 GBL의 분해가 충분히 억제되어 있지 않다는 것을 알 수 있다. 그것에 비하여, 본 발명의 실시예의 전지1A~ 22A에서는, VC이 음극상에 분해생성물에 의한 피막을 신속히 형성하기 위해서, 음극에서의 GBL 및 락톤계용매의 분해가 충분히 억제되고, 가스량이 대폭 감소하고 있다고 생각된다.

비교의 전지1B, 2B에서는, EC가 저온에서 동결하기 때문에, - 20℃에서는 완전히 방전할 수 없었다. EC에 EMC를 함유시킨 비교의 전지3B, 4B 에서도, - 20℃에서 전해액이 동결은 하지 않았지만, 저온환경하에서의 용량유지율은 35% 정도로 낮았다. 그것에 비하여 실시예의 전지1A~ 22A에서는, GBL 및 락톤계용매의 응고점이 대단히 낮은 점에서, 대단히 우수한 저온환경하에서의 용량유지율을 얻을 수 있었다.

비교의 전지7B, 8B에서는, 고온조건하에서 일정시간 방치한 경우, 열에 의해 음극상에서의 VC의 중합반응이 촉진되고, 음극상에 과잉의 피막이 형성되어, 음극에서의 리튬 이온의 삽입·탈리가 매끄럽게 행해지지 않게 되었다고 여겨지며, 고온보존후의 용량유지율이 대단히 낮아졌다. 그것에 비하여 실시예의 전지1A~ 4A 및 13A~ 22A에서는, EC나 PC가 고온조건하에서의 VC의 중합반응을 억제하기 때문에, 고온보존후의 용량유지율이 대단히 우수하였다. 또한, 실시예의 전지5A~ 12A와 같이 비수전해액에 EMC나 DMC 등의 사슬형상의 탄산에스테르를 함유시킴으로써, 비수전해액의 점도를 저하시킬 수 있고, 저온환경하에서의 용량유지율이 보다 향상한다는 것이 판명되었다.

이상의 결과로부터, 환상카르복실산 에스테르(A), 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 1개 갖는 환상탄산에스테르(B) 및 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)로 이루어지는 비수용매에 용질을 용해시킨 전해액을 사용함으로써, 저온시의 충방전특성이 우수하고, 또한 고온조건하에서 일정시간 방치한 후에도 양호한 충방전특성을 나타내는 비수전해질이차전지를 실현할 수 있는 것이 판명되었다.

실시예2

비닐렌카보네이트(VC)는, 음극상에서 대단히 신속히 중합반응을 일으키기 때문에, 그 전해액에의 첨가량이 지나치게 많은 경우, 음극상에서 피막이 과잉으로 생성하여, 저온특성이 저하할 우려가 있다. 따라서, 비수용매에 있어서의 VC의 함유량에 관해서 검토하였다.

비수용매에 있어서의 VC의 함유량을 표4에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것 이외에, 실시예의 전지2A와 같은 전지1C~ 7C를 제작하였다. 즉, 환상카르복실산 에스테르(A)에서는 γ -부티롤락톤(GBL), 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)로서는 프로필렌카보네이트(PC), 용질로서는 LiBF₄을 쓰고, 비수용매에 있어서의 PC의 함유량은 1부피%, 비수전해액에 있어서의 LiBF₄의 농도는 1.25 몰/l로 하였다.

얻어진 전지1C~ 7C의 저온환경하에서의 용량유지율을 실시예1과 같이 평가하였다. 결과를 표5에 나타낸다.

표4

[표 4]

전지	환상카르복실산에스테르(A)	환상탄산에스테르(B)	환상탄산에스테르(C)	사슬형상의 탄산에스테르(D)	용질	용질농도(몰/l)
1C	GBL 98.9부피%	VC 0.1부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
2C	GBL 98.5부피%	VC 0.5부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
3C	GBL 98부피%	VC 1부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
4C	GBL 94부피%	VC 5부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
5C	GBL 89부피%	VC 10부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
6C	GBL 79부피%	VC 20부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
7C	GBL 69부피%	VC 30부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25

표5

[표 5]

전지	저온환경하의 용량유지율(%)
1C	충방전불가능
2C	61
3C	71
4C	72
5C	65
6C	60
7C	42

표5에 도시한 바와 같이, 비수용매에 있어서의 VC의 함유량이 0.1부피%에서는, GBL의 환원분해를 억제하는 충분한 피막이 형성되지 않고, 상온이더라도 충방전반응이 충분히 이루어질 수 없었다. 또한, VC의 함유량이 30부피%의 경우, 음극상에서 VC의 환원분해에 의한 피막이 과잉으로 생성되기 때문에, 저온시의 용량유지율은 저하하였다. 이점에서, VC의 함유량은, 전지가 양호한 저온특성을 나타낸 0.5~ 20부피%, 또한 1~ 10부피%가 적당하다고 할 수 있다.

실시에3

다음에, 비수용매에 있어서의 프로필렌카보네이트(PC) 또는 에틸렌카보네이트(EC)의 함유량에 관해서 검토하였다.

비수용매에 있어서의 PC 또는 EC의 함유량을 표6에 나타낸 바와 같이 변화시킨 것 이외에, 실시예의 전지2A 또는 4A와 같은 전지1D~ 18D를 제작하였다. 즉, 환상카르복실산 에스테르(A)로서는 γ -부티롤락톤(GBL), 탄소-탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르로서는 비닐렌카보네이트(VC), 용질로서는 LiBF_4 을 쓰고, 비수용매에 있어서의 VC의 함유량은 2부피%, 비수전해액에 있어서의 LiBF_4 의 농도는 1.25 몰/l로 하였다.

얻어진 전지1D~ 18D의 저온환경하에서의 용량유지율 및 고온보존후의 용량유지율을 실시예1과 같이 평가하였다. 결과를 표7에 나타낸다.

표6

[표 6]

전지	환상카르복실산에스테르(A)	환상탄산에스테르(B)	환상탄산에스테르(C)	사슬형상의 탄산에스테르(D)	용질	용질농도(몰/l)
1D	GBL 97.9부피%	VC 2부피%	PC 0.1부피%	·	LiBF ₄	1.25
2D	GBL 97.5부피%	VC 2부피%	PC 0.5부피%	·	LiBF ₄	1.25
3D	GBL 97부피%	VC 2부피%	PC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
4D	GBL 93부피%	VC 2부피%	PC 5부피%	·	LiBF ₄	1.25
5D	GBL 88부피%	VC 2부피%	PC 10부피%	·	LiBF ₄	1.25
6D	GBL 78부피%	VC 2부피%	PC 20부피%	·	LiBF ₄	1.25
7D	GBL 68부피%	VC 2부피%	PC 30부피%	·	LiBF ₄	1.25
8D	GBL 58부피%	VC 2부피%	PC 40부피%	·	LiBF ₄	1.25
9D	GBL 48부피%	VC 2부피%	PC 50부피%	·	LiBF ₄	1.25
10D	GBL 97.9부피%	VC 2부피%	EC 0.1부피%	·	LiBF ₄	1.25
11D	GBL 97.5부피%	VC 2부피%	EC 0.5부피%	·	LiBF ₄	1.25
12D	GBL 97부피%	VC 2부피%	EC 1부피%	·	LiBF ₄	1.25
13D	GBL 93부피%	VC 2부피%	EC 5부피%	·	LiBF ₄	1.25
14D	GBL 88부피%	VC 2부피%	EC 10부피%	·	LiBF ₄	1.25
15D	GBL 78부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	·	LiBF ₄	1.25
16D	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 30부피%	·	LiBF ₄	1.25
17D	GBL 58부피%	VC 2부피%	EC 40부피%	·	LiBF ₄	1.25
18D	GBL 48부피%	VC 2부피%	EC 50부피%	·	LiBF ₄	1.25

표 7

[표 7]

전지	저온환경하의 용량유지율(%)	고온보존후의 용량유지율(%)
1D	74	72
2D	73	77
3D	73	84
4D	72	85
5D	70	81
6D	65	78
7D	51	75
8D	45	70
9D	35	50
10D	72	70
11D	72	79
12D	70	85
13D	69	84
14D	68	80
15D	65	78
16D	51	74
17D	44	71
18D	30	65

표 7에 나타난 바와 같이, 비수용매에 있어서의 PC 또는 EC의 함유량이 0.1부피%이더라도, 저온환경하에서의 용량유지율은 비교적 양호한 값을 얻을 수 있었다. 그런데 PC의 함유량이 50부피%의 경우, 고온보존후의 용량유지율이 크게 저하하였다. 이것은, VC의 양에 대한 PC의 양이 상대적으로 많아졌기 때문에 VC가 음극표면에 형성하는 피막이 불충분하게 되고, PC가 음극표면에서 분해되었기 때문이라고 생각된다. 또한, EC의 함유량이 50부피%의 경우, 저온특성이

패 저하한다. 이것은, 전해액의 저온에서의 전도도가 저하하였기 때문에, 용량유지율이 저하한 것으로 생각된다. 이들 결과로부터, 비수용매에 있어서의 PC 또는 EC의 함유량이 0.1~ 40부피%로서는 비교적 만족할 수 있는 특성을 얻을 수 있지만, 바람직하게는 0.1~ 30부피%, 특히 바람직하게는 0.1~ 20부피% 인 것을 알 수 있다.

실시예4

다음에, 비수용매에 있어서의 사솔형상의 탄산에스테르(D)의 함유량에 관해서 검토하였다.

표8에 나타내는 조성의 비수전해액을 사용한 것 이외에, 실시예1과 같은 전지1E~ 7E를 제작하였다. 여기서는, 환상카르복산 에스테르(A)로서 γ -부티롤락톤 (GBL), 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B)로서 비닐렌카보네이트(VC), 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)로서 에틸렌카보네이트(EC), 사솔형상의 탄산에스테르(D)로서 디에틸카보네이트(DEC), 용질로서 LiBF_4 를 사용하였다. 또한, 비수용매에 있어서의 VC의 함유량은 2부피%, EC의 함유량은 20부피%, 비수전해액에 있어서의 LiBF_4 의 농도는 1 몰/l로 하였다. 비수용매에 있어서의 DEC의 함유량을 1~ 60부피%의 범위로 변화시켜, 그에 따라, GBL의 함유량도 변화시키었다.

얻어진 전지1E~ 7E의 저온환경하에서의 용량유지율 및 고온보존후의 용량유지율을 실시예1과 같이 평가하였다. 결과를 표9에 나타낸다.

표8

[표 8]

전지	환상카르복산에스테르(A)	환상탄산에스테르(B)	환상탄산에스테르(C)	사솔형상의 탄산에스테르(D)	용질	용질농도(몰/l)
1E	GBL 18부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 60부피%	LiBF_4	1
2E	GBL 28부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 50부피%	LiBF_4	1
3E	GBL 48부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 30부피%	LiBF_4	1
4E	GBL 58부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 20부피%	LiBF_4	1
5E	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	LiBF_4	1
6E	GBL 73부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 5부피%	LiBF_4	1
7E	GBL 77부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 1부피%	LiBF_4	1

표9

[표 9]

전지	저온환경하의 용량유지율(%)	고온보존후의 용량유지율(%)
1E	60	68
2E	63	77
3E	65	85
4E	72	83
5E	71	81
6E	70	80
7E	67	79

표9에 있어서, DEC의 함유량이 1~ 20부피%의 범위에서는, DEC의 함유량이 늘어나, GBL의 함유량이 줄어드는 것에 따라서, 저온환경하에서의 용량유지율이 상승하는 경향이 보였다. 그러나, DEC의 함유량이 30~ 60부피%의 범위에서는, 반대로 저온환경하에서의 용량유지율은 저하하였다.

고온보존후의 용량유지율은, DEC의 함유량이 1~ 30부피%의 범위에서는, DEC의 함유량이 불어나고, GBL의 함유량이 줄어드는 것에 따라서, 상승하는 경향이 보였다. 그러나, DEC의 함유량이 50~ 60부피%의 범위에서는, DEC의 함유량이 불어나고, GBL의 함유량이 줄어드는 것에 따라서, 고온보존후의 용량유지율이 저하하는 경향이 보였다. 이것은, 전해액이 DEC를 과잉으로 포함하면, 보존시에 무엇인가의 부반응이 일어나며, 특성이 열화한 것으로 생각된다. 또, 비수용매에 있어서의 DEC의 함유량이 0.1부피% 미만으로서는, 전지특성의 향상은 거의 보이지 않았다. 따라서, 비수용매에 있어서의 DEC의 함유량은 50부피% 이하인 것이 바람직하고, 0.1~ 30부피%가 보다 바람직하며, 0.1~ 20부피%가 가장 바람직하다고 할 수 있다.

실시에5

다음에, 비수전해액의 용질로서 LiPF_6 와 LiBF_4 를 병용하는 경우에 관해서 검토하였다.

비수용매에는, 표10에 나타낸 바와 같이, γ -부티롤락톤(GBL)과, 비닐렌카보네이트(VC)와, 에틸렌카보네이트(EC)와, 디에틸카보네이트(DEC)를, 부피비 68:2:20:10으로 혼합한 것을 썼다. 전해액에 있어서의 LiPF_6 와 LiBF_4 와의 합계의 용질농도가 1 몰/l이 되도록, LiPF_6 와 LiBF_4 와의 혼합 몰비율을 변화시키었다. 기타는, 실시예1과 같이 하여 전지1F~ 5F를 제작하였다. 또, 전지5F는, 실시예4의 전지5E와 같은 구성이다.

표10

[표 10]

전지	환상카르복실산에스테르 (A)	환상탄산에스테르(B)	환상탄산에스테르(C)	사슬형상의 탄산에스테르(D)	용질과 용질농도(몰/l)	
1F	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	LiPF_6 1몰/l	
2F	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	LiPF_6 0.9몰/l+ LiBF_4 0.1몰/l	
3F	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	LiPF_6 0.5몰/l+ LiBF_4 0.5몰/l	
4F	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	LiPF_6 0.1몰/l+ LiBF_4 0.9몰/l	
5F(5E)	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	LiBF_4 1몰/l	

[전지의 평가2]

얻어진 전지1F~ 5F에 관해서 측정한 특성은 다음과 같다. 결과를 표11에 나타낸다.

(i) 고온보존후의 용량유지율

고온보존후의 용량유지율은, 실시예1과 같이 측정하였다.

(ii) 싸이클수명

전지의 충방전 싸이클을 되풀이하고, 3싸이클째의 용량을 100%로 하여 용량이 50%가 된 시점의 싸이클수를 싸이클수명이라고 간주하였다.

또, 충전은, 환경온도 20℃에서, 상한전압을 4.2 V로 설정하고, 최대전류 1050 mA에서 2시간 30분간 정전류·정전압 충전을 하였다. 방전은, 이 충전상태의 전지를 환경온도 20℃에서, 방전전류 1500 mA, 방전종지전위 3.0 V의 정전류 방전을 하였다.

(iii) 싸이클후의 가스발생량

상기 평가(ii)에 있어서 싸이클이 수명을 다한 전지의 전지내 가스발생량을 측정하였다.

표11

[표 11]

전지	고온보존후의 용량유지율(%)	싸이클수명	싸이클후 가스량(ml)
1F	84	300	2.3
2F	84	580	2.0
3F	83	750	2.2
4F	82	450	2.5
5F	81	500	3.0

표11에서, 고온보존후의 용량유지율은, LiPF_6 의 혼합비율이 높을수록 높아졌다. 싸이클수명은, LiPF_6 와 LiBF_4 의 혼합 물비율이 1:1의 경우에 가장 길어졌다. 싸이클후의 가스발생량은, LiPF_6 와 LiBF_4 가 9:1의 경우에도 가장 적었다.

실시에6

다음에, 비수전해액이, 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B)로서 비닐렌카보네이트(VC)만을 함유하는 경우와, 또한 비닐에틸렌카보네이트(VEC)를 함유하는 경우에 관해서 검토를 하였다.

여기서는, 표12에 나타내는 조성의 비수전해액을 썼다. 즉, 비수용매에는, 부티롤락톤(GBL)과, VC와, 에틸렌카보네이트(EC)와, 디에틸카보네이트(DEC)를, 부피비 68:2:20:10으로 혼합한 것, 또는 GBL과, VC+VEC와, EC와, DEC를, 부피비 67: (2+1):20:10으로 혼합한 것을 썼다. 용질로서는 LiBF_4 을 사용하고, 전해액에 있어서의 LiBF_4 의 농도는 1 몰/l로 하였다. 기타는, 실시예1과 같이 하여 전지1G~ 2G (2G는 실시예4의 전지5E와 같음)을 제작하였다.

표12

[표 12]

전지	환상카르복실산에스테르(A)	환상탄산에스테르(B)	환상탄산에스테르(C)	사슬형상의 탄산에스테르(D)	용질	용질농도(몰/l)
1G	GBL 67부피%	VC 2부피%+ VEC 1부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	LiBF_4	1
2G(5E)	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	LiBF_4	1

얻어진 전지1G~ 2G의 싸이클후의 가스발생량을, 실시예5와 같이 측정하였다. 결과를 표13에 나타낸다.

표13

[표 13]

전지	싸이클후 가스량(ml)
1G	1.9
2G	3.0

표13에 나타난 바와 같이, 비수전해액이 VEC를 포함하지 않은 경우는, 가스발생량이 3.0 ml인 것에 대하여, 비수전해액이 VEC를 포함하는 경우는, 가스발생량이 1.9 ml이었다. 이점에서, VC와 VEC를 병용하는 것이, 싸이클후의 가스발생량을 감소시키는 데에 있어서 효과적인 것을 알 수 있다.

실시에7

다음에, 과충전첨가제(벤젠유도체)로서, 비수전해액에 시클로헥실 벤젠(CHB) 또는 비페닐(BP)을 포함하게 한 경우의 효과를 조사하였다.

여기서는, 표14에 나타내는 조성의 전해액을 썼다. 즉, 비수용매에는 γ -부티롤락톤(GBL)과, 비닐렌카보네이트(VC)와, 에틸렌카보네이트(EC)와, 디에틸카보네이트(DEC)와, CHB 또는 BP를, 부피비 65:2:20:10:3으로 혼합한 것, 또는 GBL과, VC와, EC와, DEC를, 부피비 68:2:20:10으로 혼합한 것을 썼다. 용질로서는 LiBF_4 을 사용하고, 전해액에 있어서의 LiBF_4 의 농도는 1 몰/l로 하였다. 그 외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 전지1H~ 3H(3H는 실시예4의 전지 5E와 같음)을 제작하였다.

표 14

[표 14]

전지	한상카르복실산 에스테르(A)	한상탄산에스테 르(B)	한상탄산에스테 르(C)	사습형상의 탄 산에스테르(D)	벤젠유도체	용질	용질농도(몰/l)	
1H	GBL 65부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	CHB 3부피%	LiBF_4	1	
2H	GBL 65부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	BP 3부피%	LiBF_4	1	
3H(5E)	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%		LiBF_4	1	

[전지의 평가3]

얼어진 전지1H~ 3H에 관해서 측정한 특성은 다음과 같다.

(i) 섯다운온도

전지의 충방전 사이클을 3싸이클 되풀이한 후, 전류치: 1500 mA의 조건으로 과충전을 하고, 섯다운(세퍼레이터가 막힘을 일으켜 전류가 흐르지 않게 되는 현상)이 일어나는 전지의 표면온도를 측정하였다.

또, 충전은, 환경온도 20°C에서, 상한전압을 4.2 V로 설정하고, 최대전류 1050 mA에서 2시간 30분간 정전류·정전압 충전을 하였다. 방전은, 이 충전상태의 전지를 환경온도 20°C에서, 방전전류 1500 mA, 방전종지전위 3.0 V의 정전류 방전을 하였다. 결과를 표15에 나타낸다.

표 15

[표 15]

전지	섯다운온도(°C)
1G	70
2G	71
3G(5E)	80

표15에 나타난 바와 같이, 비수전해액이 과충전첨가제를 포함하지 않은 경우는 섯다운이 일어나는 온도가 80°C이지만, 비수전해액이 CHB를 포함하는 경우는 섯다운이 일어나는 온도가 70°C이고, 비수전해액이 비페닐을 포함하는 경우는 섯다운이 일어나는 온도가 71°C이었다. 이점에서, 비수전해액이 과충전첨가제를 포함하는 쪽이, 보다 안전한 전지특성을 얻을 수 있는 것을 알았다.

실시예8

다음에 양극활물질로서 $\text{Li}_1\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_1\text{Co}_{0.90}\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_1\text{Co}_{0.90}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_1\text{Co}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 또는 LiCoO_2 을 사용한 전지5종을 제작하고, 그것들의 특성을 비교하였다.

$\text{Li}_1\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 의 합성방법은 하기와 같다.

0.95 몰/l의 농도로 황산 코발트를 포함하고, 0.05 몰/l의 농도로 황산 마그네슘을 포함하는 수용액을 반응조에 연속공급하고, 물의 pH가 10~13이 되도록 반응조에 수산화나트륨을 적하하여, 활물질의 전구체를 합성하였다. 그 결과, $\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 로 이루어지는 수산화물을 얻었다.

이 전구체와 탄산 리튬을, 리튬과 코발트와 마그네슘과의 몰비가, 1:0.95:0.05가 되도록 혼합하여, 혼합물을 600°C에서 10시간 가소성하고, 분쇄하였다. 이어서, 분쇄된 소성물을 900°C에서 다시 10시간 소성하여, 분쇄, 분급하고, 화학식 $\text{Li}_1\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 로 나타내는 양극활물질을 얻었다. 이 활물질을 사용한 것 외는, 실시예1과 같이 하여 전지1, 2를 제작하였다.

$\text{Li}_1\text{Co}_{0.90}\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 의 경우는, 전구체로서 $\text{Co}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}(\text{OH})_2$ 로 이루어지는 수산화물을 합성하고, 이 전구체와 탄산 리튬을, 리튬과 코발트와 마그네슘과 니켈과의 몰비가, 1:0.90:0.05:0.05가 되도록 혼합한 것 이외에, $\text{Li}_1\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 와 같은 방법으로 합성하였다. 얻어진 활물질을 사용한 것 외는, 실시예1과 같이 하여 전지3, 4를 제작하였다.

$\text{Li}_1\text{Co}_{0.90}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 의 경우는, 전구체로서 $\text{Co}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 로 이루어지는 수산화물을 합성하고, 이 전구체와 탄산 리튬을, 리튬과 코발트와 마그네슘과 알루미늄과의 몰비가, 1:0.90:0.05:0.05가 되도록 혼합한 것 이외에, $\text{Li}_1\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 와 같은 방법으로 합성하였다. 얻어진 활물질을 사용한 것 외는, 실시예1과 같이 하여 전지5, 6를 제작하였다.

$\text{Li}_1\text{Co}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 의 경우는, 전구체로서 $\text{Co}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 로 이루어지는 수산화물을 합성하고, 이 전구체와 탄산 리튬을, 리튬과 코발트와 마그네슘과 망간의 몰비가, 1:0.90:0.05:0.05가 되도록 혼합한 것 이외에, $\text{Li}_1\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 와 같은 방법으로 합성하였다. 얻어진 활물질을 사용한 것 외는, 실시예1과 같이 하여 전지7, 8를 제작하였다.

또한 LiCoO_2 을 사용하여 전지9, 10를 제작하였다.

여기서는, 표16에 나타내는 조성의 비수전해액을 사용하였다. 즉, 비수용매에는, γ -부티롤락톤(GBL)과, 비닐렌카보네이트(VC)와, 에틸렌카보네이트(EC)와, 디에틸카보네이트(DEC)를, 부피비 68:2:20:10으로 혼합한 것, 또는 EC과, DEC를, 부피비 25:75로 혼합한 것을 사용하였다. 용질로서는 LiBF_4 을 사용하고, 전해액에 있어서의 LiBF_4 의 농도는 1 몰/l로 하였다.

표16

[표 16]

전지	환상카르복실산 에스테르 (A)	환상탄산에스테 르(B)	환상탄산에스테 르(C)	사슬형상의 탄 산에스테르(D)	첨가 원소	용질	용질농도(몰/l)	
1I	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 25부피%	DEC 10부피%	Mg	LiBF_4	1	
2I			EC 25부피%	DEC 75부피%	Mg	LiBF_4	1	
3I	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	Ni,Mg	LiBF_4	1	
4I			EC 25부피%	DEC 75부피%	Ni,Mg	LiBF_4	1	
5I	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	Al,Mg	LiBF_4	1	
6I			EC 25부피%	DEC 75부피%	Al,Mg	LiBF_4	1	
7I	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%	Mn,Mg	LiBF_4	1	
8I			EC 25부피%	DEC 75부피%	Mn,Mg	LiBF_4	1	
9I(5E)	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	DEC 10부피%		LiBF_4	1	
10I			EC 25부피%	DEC 75부피%		LiBF_4	1	

얻어진 전지11~ 101(91는 실시예4의 전지5E와 같음)의 저온환경하에 있어서의 용량유지율을 실시예1의 평가(ii)와 같이, 또한, 싸이클수명을 실시예5의 평가(ii)와 같이 평가하였다. 결과를 표17에 나타낸다.

표17

[표 17]

전지	고온보존후의 용량유지율(%)	싸이클수명
11	84	630
21	48	480
31	80	650
41	47	505
51	82	640
61	49	495
71	83	635
81	50	485
91	71	500
101	33	450

표17에 나타낸 바와 같이, 저온환경하에 있어서의 방전특성은, 양극에 LiCoO_2 를 사용한 경우에 비교해서 다른 Mg 동을 포함하는 활물질을 양극에 사용한 경우 쪽이 우수하였다. 또한, 싸이클수명특성은, 어떤 양극을 사용한 전지에 있어서도, 본 발명에 이러한 GBL과 VC와 EC와 DEC로 이루어지는 전해액을 사용한 경우가, EC와 DEC로 이루어지는 전해액을 사용한 경우에 비해서 우수하였다.

실시예 9

다음에, 비수전해액이, 글래임을 함유하는 경우에 관해서 검토를 하였다.

여기서는, 표18에 나타내는 조성의 비수전해액을 썼다. 즉, 비수용매에는, γ -부티롤락톤(GBL)과, VC와, 에틸렌카보네이트(EC)와, 글래임을, 부피비 68:2:20: 10으로 혼합한 것, 또는 GBL과, VC와, EC를, 부피비 78:2:20으로 혼합한 것을 썼다. 용질로서는 LiBF_4 을 사용하고, 전해액에 있어서의 LiBF_4 의 농도는 1 몰/l로 하였다. 글래임으로서는, 디글래임, 트리글래임 또는 테트라글래임을 썼다. 그 외에는, 실시예1과 동일하게 하여 전지1J~ 4J를 제작하였다.

표18

[표 18]

전지	환상카르복실산 에스테르(A)	환상탄산에스테 르(B)	환상탄산에스테 르(C)	사슬형상의 탄 산에스테르(D)	글래임(E)	용질	용질농도(몰/l)	
1J	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	·	디글래임 10부 피%	LiBF_4	1	
2J	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	·	트리글래임 10 부피%	LiBF_4	1	
3J	GBL 68부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	·	테트라글래임 10부피%	LiBF_4	1	
4J	GBL 78부피%	VC 2부피%	EC 20부피%	·	·	LiBF_4	1	

얻어진 전지1J~ 4J의 고온보존후의 용량유지율을 실시예1과 동일하게 측정하였다. 결과를 표19에 나타낸다.

표19

[표 19]

전지	고온보존후의 용량유지율(%)
1J	80
2J	81
3J	83
4J	76

표19에 나타난 바와 같이, 비수전해액이 글래임을 포함하지 않은 경우는 보존후의 용량유지율이 76%이었다. 한편, 비수전해액이 디글래임을 포함하는 경우는 보존후의 용량유지율이 80%이고, 비수전해액이 트리글래임을 포함하는 경우는 보존후의 용량유지율이 81%이고, 비수전해액이 테트라글래임을 포함하는 경우는 보존후의 용량유지율이 83%이고, 어느 것이나 특성이 향상하였다.

또, 본 실시예에서는, 환상카르복실산 에스테르(A), 탄소- 탄소불포화결합을 갖는 환상탄산에스테르(B) 및 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르 (C)로서, 일부의 화합물을 사용한 경우에 대해서만 기재하였지만, 그 밖의 각 화합물을 사용한 경우에도 동일한 효과를 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명은, 여기에 기재된 실시예1~ 9에 한정되는 것이 아니다.

발명의 효과

이상과 같이, 본 발명에서는, 환상카르복실산 에스테르(A), 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B) 및 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않는 환상탄산에스테르(C)로 이루어지는 비수용매 및 상기 비수용매에 용해시킨 용질로 이루어지는 비수전해액을 사용함으로써, 환상탄산에스테르(B)가 음극상에 치밀하고 강고한 피막을 형성하기 때문에, 환상카르복실산 에스테르(A)의 음극상에서의 환원분해가 억제된다. 또한, 전지를 고온조건하에서 일정시간 방치한 경우, 환상탄산에스테르(B)가 음극상에서 과잉으로 피막을 형성하지만, 환상탄산에스테르(C)가, 이 과잉의 피막 형성을 억제한다. 그 결과, 저온시의 충방전특성이 뛰어나며, 또한 전지를 고온조건하에서 일정시간 방치한 후에도 양호한 충방전특성을 나타내는 비수전해액이차전지를 실현할 수 있다.

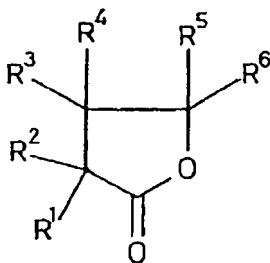
(57) 청구의 범위

청구항 1.

양극, 음극 및 비수전해액으로 이루어지는 비수전해액이차전지로서, 상기 비수전해액이, (A) 환상카르복실산 에스테르, (B) 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르 및 (C) 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르로 이루어지는 비수용매 및 상기 비수용매에 용해시킨 용질로 이루어지는 비수전해액이차전지.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 환상카르복실산 에스테르(A)는, γ -부티롤락톤 및 식 (1) :



(R¹ ~ R⁶은 각각 독립적으로, 수소원자, 할로젠원자, 탄소수 1~ 6의 알킬기 또는 탄소수 1~ 6의 아세틸기)로 나타내는 γ
- 부티롤락톤의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 비수전해액이차전지.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, γ - 부티롤락톤의 유도체는 γ - 발레로락톤인 비수전해액이차전지.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B)가, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 디비닐에틸렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 비수전해액이차전지.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)가, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트 및 부틸렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 비수전해액이차전지.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 환상카르복실산 에스테르(A)가, γ - 부티롤락톤 및 γ - 발레로락톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종이고, 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B)가, 비닐렌카보네이트, 비닐 에틸렌카보네이트 및 디비닐에틸렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종이며, 탄소- 탄소불포화결합을 갖지 않은 환상탄산에스테르(C)가, 프로필렌카보네이트 및 에틸렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 비수전해액이차전지.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 탄소- 탄소불포화결합을 적어도 하나 갖는 환상탄산에스테르(B)가, 비닐렌카보네이트와 비닐에틸렌 카보네이트 2종의 혼합물인 비수전해액이차전지.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 비수용매가, 사슬형상의 탄산에스테르(D)를 더욱 함유하는 비수전해액이차전지.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 사슬형상의 탄산에스테르(D)가, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 비수전해액이차전지.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 상기 비수용매가, 글래임(E)을 더욱 함유하는 비수전해액이차전지.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 글래임(E) 이, 디글래임, 트리글래임 및 테트라글래임으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종인 비수전해액이차전지.

청구항 12.

제 1 항에 있어서, 상기 양극이 리튬함유천이금속산화물로 이루어지며, 상기 음극이 흑연으로 이루어지는 비수전해액이차전지.

청구항 13.

제 12 항에 있어서, 상기 리튬함유천이금속산화물은, 화학식:



(M은, Mn, Ni, Y, Yb, Ca, Al, Ti, Cu, Zn, Sr 및 Ba로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, $0 \leq a \leq 1.05$, $0.005 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.25$, $0.85 \leq b \leq 1.1$, $1.8 \leq c \leq 2.1$)으로 나타내는 비수전해액이차전지.

청구항 14.

제 1 항에 있어서, 상기 용질이, LiPF_6 과 LiBF_4 의 혼합물인 비수전해액이차전지.

청구항 15.

제 1 항에 있어서, 상기 비수용매가, 또한 폐닐기 및 상기 폐닐기에 인접하는 제3급 또는 제4급 탄소를 포함하는 기로 이루어지는 벤젠유도체를 함유하는 비수전해액이차전지.

도면

